

PCT/KR 00/00883

RO/KR 10. 08. 2000.

10/049979

KR 00/883

EJU

REC'D 30 AUG 2000

WIPO

PCT

대한민국 특허청

KOREAN INDUSTRIAL  
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Industrial  
Property Office.

출원번호 : 1999년 특허출원 제33884호  
Application Number

출원년월일 : 1999년 8월 17일  
Date of Application

출원인 : 주식회사 엘지화학  
Applicant(s)

**PRIORITY  
DOCUMENT**

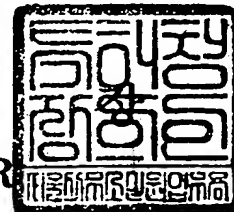
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2000 년 1 월 3 일

특허청

COMMISSIONER



【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【제출일자】 1999.08.17

【발명의 명칭】 감광성 수지 조성물

【발명의 영문명칭】 PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

【출원인】

【명칭】 주식회사 엘지화학

【출원인코드】 1-1998-001275-0

【대리인】

【성명】 김성기

【대리인코드】 9-1998-000093-9

【포괄위임등록번호】 1999-011897-6

【대리인】

【성명】 송병옥

【대리인코드】 9-1998-000288-0

【포괄위임등록번호】 1999-011898-3

【발명자】

【성명의 국문표기】 안용식

【성명의 영문표기】 AHN,Yong Sik

【주민등록번호】 740309-1030318

【우편번호】 151-080

【주소】 서울특별시 관악구 남현동 1076-1 주호빌라 나동 101호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김경준

【성명의 영문표기】 KIM,Kyung Jun

【주민등록번호】 630605-1690517

【우편번호】 305-340

【주소】 대전광역시 유성구 도룡동 엘지아파트 6동 106호

【국적】 KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 황윤일

【성명의 영문표기】 HWANG, Yun-Il

【주민등록번호】 630803-1042011

【우편번호】 302-120

【주소】 대전광역시 서구 둔산동 꿈나무아파트 201-1303

【국적】 KR

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. [리인 김성  
기 (인) 대리인  
송병옥 (인)]

## 【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 7 면 7,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 0 항 0 원

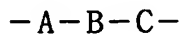
【합계】 36,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)\_1통

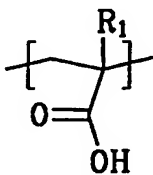
## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 알칼리 수용액 하에서 현상이 가능한 감광성 수지 조성물에 관한 것으로서, TFT 또는 FPD에 사용되는 감광성 수지 조성물의 구성 성분 중 하기 화학식 1의 자기경화형 바인더 수지를 사용하여 노광 과정 중 노광된 부분에서 바인더 수지와 가교성 화합물의 화학적 결합과 동시에 바인더 수지 사슬간의 화학적 결합을 일으킬 수 있도록 하여 현상 과정 중에 비노광 부위와의 용해도 차이를 극대화함으로써 분해능이 우수하고, 또한 가교성 화합물의 사용량을 감소시킴으로써 전체 노광량이 감소되어 공정상 유리할 뿐만 아니라 막 특성이 우수한 감광성 수지를 제공하는 것이다.

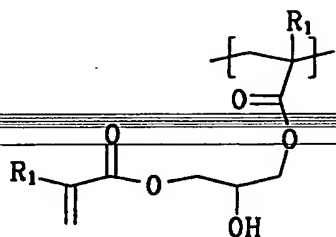
화학식 1

여기에서, A는 하기 화학식 1-A로 표현되는 화합물이고,

화학식 1-A

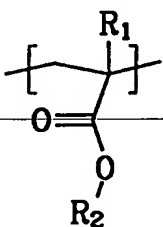
B는 하기 화학식 1-B로 표현되는 화합물이고,

화학식 1-B

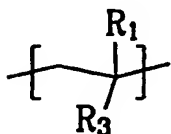


C는 하기 화학식 1-C 및/또는 1-C'으로 표현되는 화합물이다.

#### 화학식 1-C



#### 화학식 1-C'



상기 식에서, R<sub>1</sub>는 H 또는 -CH<sub>3</sub>이며, R<sub>2</sub>는 탄소 원자수가 1~8인 알킬기, 하이드록시기가 치환된 알킬기 또는 치환되었거나 치환되지 않는 탄소 원자수 1~12의 아릴(aryl)기이며, R<sub>3</sub>는 벤젠 또는 탄소 원자수 1~8의 알킬기, 탄소 원자수 1~8의 알콕시기, 탄소 원자수 1~6의 알킬 치환기를 갖는 벤젠, 탄소 원자수 1~8의 알콕시 치환기를 갖는 벤젠, 수산화기 또는 할로젠이 치환된 벤젠이다.

#### **【색인어】**

자기 경화형 바인더 수지, 글리시딜아크릴레이트, 감광성 수지 조성물

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

감광성 수지 조성물{PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION}

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 알칼리 수용액으로 현상이 가능한 감광성 수지 조성물에 관한 것으로서,

더욱 상세하게는 LCD(Liquid Crystal Display) 제조 공정에서 칼라 필터 및 TFT(Thin Film Transistor) 회로 보호막(passivation)으로 유용한 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

<2> 최근 자외선(UV) 등과 같은 활성광을 이용하여 화상을 형성하는 이른바 포토리토그라피(photolithography) 기술의 발전으로 말미암아 미세화상의 형성이 필요한 많은 분야에서 알칼리 수용액으로 현상이 가능한 감광성 수지에 대한 수요가 증가하고 있다.

<3> 알칼리 현상형 감광성 수지는 인쇄 회로 기판의 제조에 사용되는 드라이 필름 레지스트, 반도체 회로 제작용 포토레지스트 등에 이용되어 왔으며, 최근에는 반도체 및 LCD를 포함하는 FPD(Flat Panel Display) 분야에서 칼라 필터 및 여러 가지 회로 보호막으로도 용도가 확대되고 있다.

<4> 알칼리 수용액으로 현상이 가능한 감광성 수지 조성물은 일반적으로 가) 알칼리 수용액에 의하여 용해되거나 팽윤되는 바인더 수지; 나) 적어도 2개 이상의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 가교성 화합물; 다) 광중합 개시제;와 라) 위에서 언급한 각 성분들을

용해할 수 있는 용제로 이루어져 있으며 여기에다 필요한 경우 염료, 안료 또는 제막 성능이나 기판과의 접착력을 향상시키는 여러 가지 첨가제를 함유하기도 한다.

<5> 상기 가)는 알칼리 수용액에 의하여 용해 또는 팽윤되는 바인더 수지로서 일반적으로 고분자 사슬 중에 카르본산 또는 무수카르본산 또는 수산화기, 아미노기, 아미드기를 함유하는 구조로 이루어져 있으며 노블락계 페놀 수지 또는 아크릴계 수지 단독 중합체 또는 공중합체가 널리 이용되고 있다.

<6> 특히, FPD 분야에서 칼라 필터 및 TFT 회로 보호막으로 상기 감광성 수지 조성물이 사용되는 경우에는 가시광선에서 투명성이 우수한 아크릴계 바인더 수지가 널리 이용되고 있다.

<7> 상기 알칼리 용액에 가용성인 아크릴계 바인더 수지로는 아크릴산 또는 메타아크릴산과 이들의 알킬 에스테르, 치환 또는 치환되지 않은 아릴 에스테르(aryl ester)로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 화합물을 이용한 공중합체가 주로 사용된다.

<8> 미국 특허 제4629680호와 미국 특허 제4139391호에서는 벤질 아크릴레이트/메타아크릴산의 공중합체를 이용하였으며, 일본 공고특허공보 소54-34327에서는 메틸메타아크릴레이트/2-에틸헥실메타아크릴레이트/메타아크릴산의 삼원 공중합체가 개시되어 있으며, 일본 공고특허공보 소55-6210에서는 메틸메타아크릴레이트/에틸아크릴레이트/아크릴산으로 이루어진 삼원 공중합체를 언급하고 있다. 또한, 일본 공개특허공보 평9-23059에서는 알릴아크릴레이트(allylacrylate), 하이드록시알킬아크릴레이트, 메타크릴산 등을 이용하는 공중합체에 대하여 기술하고 있다.

<9> 상기 나)의 화합물은 적어도 2개 이상의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 가교성 화합

물로써 구체적인 예로서는 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,3-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트 등이 있다.

<10> 종래 기술에 의한 감광성 수지 조성물에서는 이러한 가교성 화합물이 조성물 내에서 바인더 수지에 단순 분포되어 있다가 UV 등의 활성화광에 의하여 노광되게 되면 가교성 반응을 일으키게 되며 그물 구조를 이룸으로써 알칼리 가용성 수지가 현상 과정 중에 현상액에 의하여 용해되어 나가는 것을 방지하여 줌으로써 결과적으로 기판 위에 이미지를 남기게 되는 역할을 하게 된다.

<11> 그러나, 종래의 감광성 수지 조성물에서는 노광된 부분과 노광되지 않은 부분과의 용해도 차이가 충분히 크지 못하여 실제로는 현상 과정 중에 남아 있어야 할 바인더 수지가 현상 용액에 의하여 일부 녹아 나가기도 함으로써 결과적으로 원하는 미세 패턴의 형상을 얻기 어려운 경우가 대부분이었다.

<12> 한편, 이러한 현상을 방지하기 위하여 가교성 화합물을 과다하게 사용하게 되면 노광 후 표면의 경도가 저하되어 공정성을 저하시키게 될 뿐 아니라 충분한 가교화 반응을 일으키기 위한 노광량이 많아짐으로써 공정 수율을 저하시키게 된다.

<13> 또한, 이런 경우 노광되지 않은 부분의 용해도도 같이 저하되게 되어 레지스트로서의 분해능이 감소하는 단점이 있다.



## 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<14> 본 발명은 상기한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 노광 과정 중 노광된 부분

에서 바인더 수지와 가교성 화합물의 화학적 결합과 동시에 바인더 수지 사슬간의 화학적 결합을 일으킬 수 있도록 하여 현상 과정 중 비노광 부위와의 용해도 차이를 극대화함으로써 분해능이 우수하고 가교성 화합물의 사용량을 감소시킴으로써 전체 노광량이 감소되어 공정상 유리할 뿐만 아니라 막 특성이 우수한 감광성 수지를 제공하는 것이다.

## 【발명의 구성 및 작용】

<15> 본 발명은 상기의 목적을 달성하기 위하여, 자기 경화형 바인더 수지, 광중합 개시제 및 용제로 이루어진 감광성 수지 조성물에 있어서, 자기 경화형 바인더 수지가 하기 화학식 1인 감광성 수지 조성물을 제공한다.

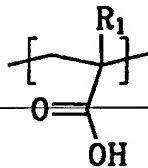
<16> 화학식 1

<17>  $-A-B-C-$

<18> 여기에서, A는 하기 화학식 1-A로 표현되는 화합물이고;

<19> 화학식 1-A

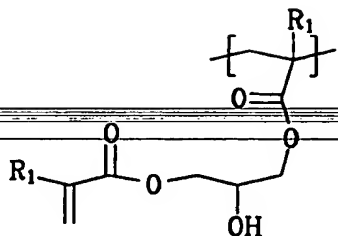
<20>



<21> B는 하기 화학식 1-B로 표현되는 화합물이고;

<22> 화학식 1-B

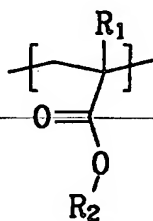
&lt;23&gt;



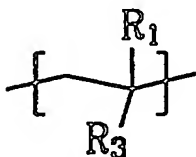
&lt;24&gt; C는 하기 화학식 1-C 및/또는 1-C'으로 표현되는 화합물이다:

<25> 화학식 1-C

&lt;26&gt;

<27> 화학식 1-C'

&lt;28&gt;



<29> 상기 식에서, R<sub>1</sub>는 H 또는 -CH<sub>3</sub>이며, R<sub>2</sub>는 탄소 원자수가 1~8인 알킬기, 하이드록시기가 치환된 알킬기 또는 치환되었거나 치환되지 않는 탄소 원자수 1~12의 아릴(aryl)기이며, R<sub>3</sub>은 벤젠 또는 탄소 원자수 1~8의 알킬기, 탄소 원자수 1~8의 알콕시기, 탄소 원자수 1~6의 알킬 치환기를 갖는 벤젠, 탄소 원자수 1~8의 알콕시 치환기를 갖는 벤젠, 수산화기 또는 할로젠이 치환된 벤젠이다.

<30> 상기 화학식 1의 바인더 수지 중 A 부분이 차지하는 비율은 전체 바인더 수지의 10 내지 50 몰%이고, B 부분이 차지하는 부분은 0 내지 15 몰%이며, C 부분이 차지하는 부

분은 90~50 몰%이다.

<31> 상기 감광성 수지 조성물에는 필요한 경우 적어도 2개 이상의 불포화기를 갖는 가

교성 화합물을 더욱 사용할 수 있다.

<32> 상기 화학식 1의 자기 경화형 바인더 수지는 하기 화학식 2와 3 또는 4로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 카르본산기를 갖는 화합물을 구성 성분으로 하는 공중합체와 하기 화학식 5의 화합물을 반응시켜서 얻는다.

<33> 화학식 2

<34>  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOH}$

<35> 화학식 3

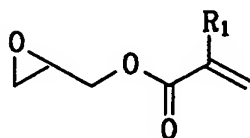
<36>  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOR}_2$

<37> 화학식 4

<38>  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{R}_3$

<39> 화학식 5

<40>



<41> 여기에서, R1은 수소 또는 메틸기이고, R2는 탄소 원자의 수가 1-8인 알킬기, 하이드록시기가 치환된 알킬기, 치환되었거나 치환되지 않은 탄소 원자수가 4-12인 아릴(aryl)기 또는 아릴알킬기(arylalkyl)로 이루어진 군에서 선택되는 화합물이고, R3는 벤젠 또는 탄소 원자수가 1-8인 알킬기, 탄소 원자수가 1-8인 알콕시기, 탄소 원자수가 1-6인 알킬 치환기를 갖는 벤젠, 탄소 원자수가 1-8인 알콕시 치환기를 갖는 벤젠, 수산



화기 또는 할로젠이 치환된 벤젠으로 이루어진 군에서 선택되는 화합물이다.

<42> 상기 화학식 1의 자기 경화형 바인더 수지는 상기 화학식 2와 상기 화학식 3 또는

4의 화합물 중 하나 또는 그 둘 모두와 일정한 몰비로 공중합시켜 제조된 공중합체를 교반기, 질소 투입구가 부착된 플라스크에 투입하고 메틸에틸케톤 등의 용매를 사용하여 용해시킨다. 사용되는 공중합체의 수평균 분자량은 1000 내지 30000이며, 바람직하게는 2000 내지 20000이다.

<43> 그 플라스크의 온도를 120 °C까지 올리고 화학식 5의 화합물을 1 시간 동안 서서히 가한 다음 에폭시기가 완전히 사라질 때까지 더 반응시킨다. 반응물을 n-헥산과 메탄올의 비가 1:1인 혼합물을 이용하여 침전을 형성시키고 진공 하에서 건조하여 자기 경화형 바인더 수지를 제조한다.

<44> 반응에 의하여 화학식 5의 화합물의 에폭시기는 바인더 수지에 존재하는 카르본산기와 반응하여 에스테르 결합을 형성하게 되며 결과적으로 선형인 바인더 수지에 반응성 (메타)아크릴 기가 결가지로 도입된 자기 경화형 바인더 수지가 형성되게 된다.

<45> 이렇게 하여 얻어진 자기 경화형 바인더 수지는 알칼리 수용액에 의하여 용해되거나 적어도 팽윤되는 수지로서 UV 등과 같은 활성광에 의하여 경화반응을 일으킬 수 있다.

<46> 또한, 상기 화학식 2의 화합물과 상기 화학식 3 또는 4의 화합물 중 하나 또는 그 두 화합물 모두와의 공중합체, 광중합 개시제 및 용제를 사용하여 이들을 모두 혼합하여 제조된 감광성 수지 조성물을 제공한다.

<47> 종래의 감광성 수지 조성물은 노광에 의하여 가교성 화합물끼리만 화학 반응이 일

어나게 되어 바인더 수지가 마치 그물 구조의 가교성 화합물에 싸여 있는 형태가 되는데 반하여, 본원 발명의 감광성 수지 조성물의 경우에는 가교성 화합물과 바인더 수지 사슬간의 화학 결합은 물론 바인더 수지 사슬간에도 화학 결합을 일으킴으로써 높은 용해 억제 정도를 보이며 가교성 화합물을 사용하지 않거나 사용량을 줄임으로써 비노광 부위의 알칼리 수용액 현상액에 대한 용해도를 증가시킬 수 있어 감도 및 분해능이 종래 기술에 비하여 우수하다.

<48> 상기 화학식 2의 화합물로는 아크릴산 또는 메타아크릴산 등을 사용할 수 있으며, 그 사용량은 공중합체 중 전체 단량체의 몰 함계에 대하여 10 내지 90 몰%이다.

<49> 상기 화학식 3의 화합물로는 벤질(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트 또는 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 화합물이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 벤질(메타)아크릴레이트 또는 페닐(메타)아크릴레이트이다.

<50> 상기 화학식 4의 화합물로는 스티렌, 4-하이드록시스티렌, 4-메틸스티렌 또는 초산비닐로 이루어진 군에서 선택되는 화합물이 바람직하다.

<51> 또한, 상기 화학식 5의 화합물로는 글리시딜아크릴레이트 또는 글리시딜메타아크릴레이트가 바람직하다. 이 화합물은 화학식 2의 카르본산 함유 단량체에 대하여 0.1 내지 90 몰%를 사용한다.

<52> 본 발명에서 필요한 경우 사용할 수 있는 적어도 2개 이상의 불포화기를 갖는 가교성 화합물로는 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,3-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥

산디올디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨  
 디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있고, 바람직하기로는 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다.

<53> 상기 가교성 화합물을 사용하는 경우에는 상기 자기 경화형 바인더 수지에 대하여 0 내지 200 중량%, 바람직하게는 0 내지 150 중량%를 사용한다.

<54> 광중합 개시제로는 벤조페논, 아세토펜과 같은 벤조페논류, 비스-4,4'-디메틸아미노벤조페논, 비스-4,4'-디에틸아미노벤조페논과 같은 치환된 벤조페논계, 2,4,6-트리스(트리클로로메틸)-트리아진과 같은 트리아진계 광개시제와 N-메틸-2-벤조일메틸렌- $\beta$ -나프토티아졸, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄온과 같은 키톤계 광중합 개시제로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 그 사용량은 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%를 사용한다.

<55> 용매로는 아크릴 고분자의 중합에 주로 사용되는 일반적인 것으로서 메틸에틸케톤, 사이클로헥사논, 테트라하이드로퓨란, 메틸셀로솔부, 메틸셀로솔브아세테이트, 디메틸포름아미드, 프리필렌글리콜메틸에테르아세테이트 및 2-메톡시에틸에테르로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 단독 또는 혼합하여 사용한다.

<56> 한편, 본 발명의 감광성 수지 조성물에서는 상기한 바와 같은 기본적인 성분 이외에도 필요에 따라서 안료, 염료 또는 제막 성능을 좋게 하기 위하여 소포제,

계면활성제, 열중합 방지제, 접착력 증진제 등을 소량 첨가하여 사용할 수 있다.

<57> 최종적으로 얻어진 감광성 수지 조성물 용액을 0.1 내지 5  $\mu\text{m}$ 의 멤브레인 필터를

사용하여 여과한다. 이 여과된 수지 조성물을 스핀 코팅법, 롤 코팅법, 스프레이 코팅법 등의 공지의 방법을 사용하여 제막한다. 제막용 기판으로는 유리판이나 실리콘웨이퍼를 사용할 수 있다. 이때, 필름 면의 두께는 조성물의 점도, 고형분의 농도, 제막 속도 등과 같은 제막 조건에 의하여 결정되며 본 발명의 조성물을 사용하는 경우 0.1 내지 500  $\mu\text{m}$  두께의 박막을 얻을 수 있다.

<58> 얻어진 박막을 50 내지 150  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 가열판 또는 오븐을 이용하여 10 초 내지 500 초간 유지하면서 전처리를 한다.

<59> 어느 정도 건조가 된 박막은 포지티브형 시험 포토마스크(TOPPAN사)를 통하여 자외선을 조사한다. 이때, 자외선 광원은 g, h, i 선을 함유하는 1 KW 고압 수은등을 이용하여 30 내지 500  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  내외의 조도로 조사하며 특별한 광학 필터는 사용하지 않는다.

<60> 자외선이 조사된 부분은 자외선이 조사되지 않은 부분에 비하여 용해도가 훨씬 작게 되어 양자의 용해도 차이가 극대화되게 된다.

<61> 자외선이 조사된 박막은 스프레이 법이나 담금 방식으로 20 내지 30  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 현상한다. 이때, 현상액으로는 pH 9 내지 12의 KOH 수용액이나 0.1 내지 5 중량%의 테트라메틸암모늄하이드라이드 수용액을 사용할 수 있다.

<62> 다음은 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 합성에 및 실시예들을 제시한다. 다만, 하기의 합성에 및 실시예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 본 발명이 하

기의 합성에 및 실시예들에 한정되는 것은 아니다.

<63> 합성예 1

<64> 벤질메타아크릴레이트/메타아크릴산의 몰비가 60/40이고 수평균 분자량이 10000인 공중합체 10 g을 교반기, 질소 투입구가 부착된 플라스크에 투입하고 메틸에틸케톤 100 ml를 사용하여 용해시켰다. 플라스크의 온도를 120 °C까지 올리고 글리시딜메타아크릴레이트 0.3 g을 1 시간 동안 서서히 가한 다음 에폭시기가 완전히 사라질 때까지 반응시켰다. 반응물을 n-헥산과 메탄올의 비가 1:1인 혼합물을 이용하여 침전을 형성시키고 진공 하에서 건조하여 바인더 수지를 얻었다.

<65> 합성예 2

<66> 벤질메타아크릴레이트/메타아크릴산의 몰비가 50/50이고 수평균 분자량이 15000인 공중합체가 10 g 사용되는 것과 글리시딜아크릴레이트 0.6 g가 사용되는 것을 제외하고는 합성예 1의 방법에 따라 바인더 수지를 얻었다.

<67> 합성예 3

<68> 벤질메타아크릴레이트/메타아크릴산의 몰비가 70/30이고 수평균 분자량이 15000인 공중합체가 10 g 사용되는 것과 글리시딜아크릴레이트 0.05 g가 사용되는 것을 제외하고는 합성예 1의 방법에 따라 바인더 수지를 얻었다.

<69> 합성예 4

<70> 벤질메타아크릴레이트/메타아크릴산의 몰비가 70/30이고 수평균 분자량이 10000인 공중합체가 10 g 사용되는 것과 글리시딜아크릴레이트 0.04 g가 사용되는 것을 제외하고는 합성예 1의 방법에 따라 바인더 수지를 얻었다.



<71> 합성예 5<72> 몰비가 50/40/10인 에틸메타아크릴레이트/메타아크릴산/스티렌인 수평균 분자량

14500인 삼원 공중합체 10 g가 사용되는 것과 글리시딜아크릴레이트 0.3 g가 사용되는 것을 제외하고는 합성예 1의 방법에 따라 바인더 수지를 얻었다.

<73> 합성예 6<74> 몰비가 60/30/10인 에틸메타아크릴레이트/메타아크릴산/스티렌인 수평균 분자량

14500인 삼원 공중합체 10 g가 사용되는 것과 글리시딜아크릴레이트 0.05 g가 사용되는 것을 제외하고는 합성예 1의 방법에 따라 바인더 수지를 얻었다.

<75> 상기 합성예 1 내지 6에서 제조한 바인더 수지를 사용하여 본원 발명의 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

<76> 실시예 1

<77> 하기의 표와 같은 조성으로 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

<78> 합성예 1에서 제조한 바인더 수지	5g
비스-4,4'-디에틸아미노벤조페논	2g
프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트	20g

<79> 상기와 같이 제조된 조성물 용액을 0.2  $\mu$ m 테프론 멤브레인 필터를 이용하여 여과하였다. 스핀 코팅법을 이용하여 감광성 수지 조성물을 유리판 위에 도포한 다음 가열판 위에 놓고 80  $^{\circ}$ C의 온도에서 3 분간 유지하였다. 이어서, 접촉 방식으로 포지티브형 시험 포토마스크(TOPPAN사)를 박막 위에 올려놓고 자외선을 조사하였다. 이때, 자외선 광원은 g, h, i 선을 모두 함유하는 1 KW 고압 수은등을 이용하였으며 100 mJ/cm<sup>2</sup>의 조도로 조사하였고, 이때 특별한 광학 필터는 사용하지 않았다. 자외선이 조사된 박막을 pH

10.5의 KOH 수용액 현상 용액에 2 분 동안 담구어서 현상하였다. 박막이 입혀진 유리판을 증류수를 이용하여 씻어준 다음 질소 가스를 불어 건조하고 250 ℃의 가열 오븐에서 1 시간 동안 가열하였다. 얻어진 필름의 두께는 3.5  $\mu\text{m}$ 이었으며 선폭 및 선간격은 8  $\mu\text{m}$ 인 선명한 패턴을 얻을 수가 있었다.

<80> 실시예 2

<81> 하기의 표와 같은 조성으로 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

<82>	합성예 2에서 제조한 바인더 수지	5g
	비스-4,4'-디에틸아미노벤조페논	2g
	프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트	20g

<83> 상기와 같이 제조된 감광성 수지 조성물을 실시예 1과 같은 방법으로 필름을 형성한 후 100 mJ/cm<sup>2</sup>의 조도로 노광한 후 현상하였다.

<84> 얻어진 필름의 두께는 3.5  $\mu\text{m}$ 이었으며, 선폭 및 선간격이 7  $\mu\text{m}$ 인 패턴을 선명하게 얻을 수가 있었다.

<85> 실시예 3

<86> 하기의 표와 같은 조성으로 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

<87>	합성예 3에서 제조한 바인더 수지	5g
	비스-4,4'-디에틸아미노벤조페논	2g
	프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트	20g

<88> 상기와 같이 제조된 감광성 수지 조성물을 실시예 1과 같은 방법으로 필름을 형성한 후 150 mJ/cm<sup>2</sup>의 조도로 노광한 후 현상하였다.

<89> 얻어진 필름의 두께는 4.0  $\mu\text{m}$ 이었으며, 선폭 및 선간격이 9  $\mu\text{m}$ 인 패턴을 선명하게 얻을 수가 있었다.

<90> 실시예 4

&lt;91&gt; 하기의 표와 같은 조성으로 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

<92>	합성예 4에서 제조한 바인더 수지	4g
	비스-4,4'-디에틸아미노벤조페논	2g
	프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트	30g
	펜타에리트리톨테트라메타아크릴레이트	4g

<93> 상기와 같이 제조된 감광성 수지 조성물을 실시예 1과 같은 방법으로 필름을 형성한 후 150 mJ/cm<sup>2</sup>의 조도로 노광한 후 현상하였다.

<94> 얻어진 필름의 두께는 4.5 μm이었으며, 선폭 및 선간격이 8 μm인 패턴을 선명하게 얻을 수가 있었다.

<95> 실시예 5

&lt;96&gt; 하기의 표와 같은 조성으로 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

<97>	합성예 5에서 제조한 바인더 수지	5g
	비스-4,4'-디에틸아미노벤조페논	2g
	프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트	20g

<98> 상기와 같이 제조된 감광성 수지 조성물을 실시예 1과 같은 방법으로 필름을 형성한 후 150 mJ/cm<sup>2</sup>의 조도로 노광한 후 현상하였다.

<99> 얻어진 필름의 두께는 3.8 μm이었으며, 선폭 및 선간격이 9 μm인 패턴을 선명하게 얻을 수가 있었다.

<100> 실시예 6

&lt;101&gt; 하기의 표와 같은 조성으로 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

<102>	합성예 6에서 제조한 바인더 수지	5g
	비스-4,4'-디에틸아미노벤조페논	3g
	프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트	40g
	펜타에리트리톨테트라아크릴레이트	2g

트

<103>      상기와 같이 제조된 감광성 수지 조성물을 실시예 1과 같은 방법으로 필름을 형성한 후 100 mJ/cm<sup>2</sup>의 조도로 노광한 후 현상하였다.

<104>      얻어진 필름의 두께는 3.1  $\mu$ m이었으며, 선폭 및 선간격이 7  $\mu$ m인 패턴을 선명하게 얻을 수가 있었다.

<105>      실시예 7

<106>      하기의 표와 같은 조성으로 감광성 수지 조성물을 제조하였다. 본 실시예 7에서는 상기 실시예들과는 달리 바인더 수지를 먼저 합성하지 않고 그 출발물질과 감광성 수지 조성물을 이루는 성분들을 함께 투입하여 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

<107>	벤질메타아크릴레이트/메타아크릴산 공중합체	5g
	(몰비 글 60/40, 메타아크릴산의 환량 = 10000)	0.15g
	비스-4,4'-디에틸아미노벤조페논	2g
	프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트	20g

<108>      상기와 같이 제조된 감광성 수지 조성물을 실시예 1과 같은 방법으로 필름을 형성한 후 150 mJ/cm<sup>2</sup>의 조도로 노광한 후 현상하였다.

<109>      얻어진 필름의 두께는 3.6  $\mu$ m이었으며, 선폭 및 선간격이 8  $\mu$ m인 패턴을 선명하게 얻을 수가 있었다.

<110>      비교예 1 내지 3

<111>      다음 표와 같은 조성으로 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

<112>	벤질메타아크릴레이트/메타아크릴산 공중합체 (몰비 = 70/30, 수평균 분자량 = 10000)	5g
	펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트	5g
	<del>비스(4,4'-디에틸아피노)벤조페논</del>	<del>2g</del>
	프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트	40g

<113>      상기와 같이 얻어진 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1과 같은 방법으로 필름을 형성한 후 노광량을 변화시키면서 패턴을 형성하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

<114>		비교예 1	비교예 2	비교예 3
	노광량	100 mJ/cm <sup>2</sup>	150 mJ/cm <sup>2</sup>	200 mJ/cm <sup>2</sup>
	필름 두께	-	3.0 μm	3.8 μm
	분해능	패턴 유실	20 μm	10 μm

#### 【발명의 효과】

<115>      본 발명에 따라 제조된 자기 경화형 바인더 수지를 사용한 감광성 수지 조성물의 경우 실시예 1 내지 7로부터 얻어진 결과에 따르면, 제조된 감광성 수지 조성물을 이용하여 박막을 형성하는 경우 노광량을 100 내지 150 mJ/cm<sup>2</sup>로 조사하면 그 박막의 두께가 3 내지 5 μm이었으며, 그 선폭 및 선간격은 7 내지 9 μm의 선명한 패턴을 얻을 수 있었다.

<116>      이에 반하여, 자기 경화형 바인더 수지를 사용하지 않은 비교예 1 내지 3의 감광성 수지 조성물의 경우에는 그 노광량에 따라 노광량이 100 mJ/cm<sup>2</sup>의 경우에는 패턴 자체가 유실되었으며, 노광량을 150 내지 200 mJ/cm<sup>2</sup>로 증가시킨 경우에 그 박막의 두께가 3.0 내지 3.8 μm로 나타났고, 선폭 및 선간격 또한 20 μm에서 10 μm로 감소되었다. 따라서, 자기 경화형 바인더 수지를 사용하지 않는 감광성 수지 조성물의 경우에는 노광량이 증가함에 따라서 선명한 패턴을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있으며 노광량이 증가한다는 것은 공정 시간이 길어져야 한다는 것을 의미한다. 또한, 노광량이 200 mJ/cm<sup>2</sup>의 경우에

도 그 박막의 패턴이 두께가  $3.8\ \mu\text{m}$ , 선폭 및 선간격이  $10\ \mu\text{m}$ 로 나타나므로 본 발명에 따른 실시예의 결과보다 선명하고 미세한 패턴을 얻을 수 없음을 알 수 있었다.

---

<117>      그러므로, 자기 경화형 바인더 수지를 사용하는 감광성 수지 조성물의 경우에는 노광량이 작아도 기존에 비해 선명한 미세 패턴을 얻을 수 있어 노광 공정 시간을 단축할 수 있으므로 본 발명은 분해능이 우수하고 공정상 유리하며 막특성이 우수한 감광성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

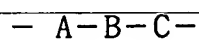
---

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

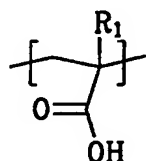
자기 경화형 바인더 수지, 광중합 개시제 및 용제로 이루어진 감광성 수지 조성물  
에 있어서,

자기 경화형 바인더 수지가 하기 화학식 1로 표현되는 화합물인 감광성 수지 조성  
물:

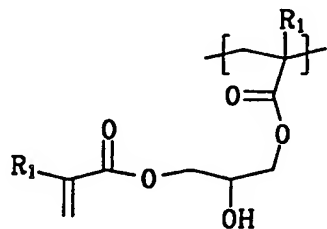
화학식 1

여기에서,

A 는 하기 화학식 1-A로 표현되는 화합물이고;

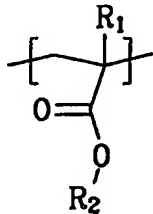
화학식 1-A

B는 하기 화학식 1-B로 표현되는 화합물이며;

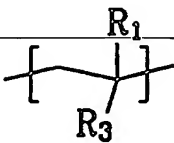
화학식 1-B

C 는 하기 화학식 1-C 및/또는 1-C' 으로 표현되는 화합물이고,

화학식 1-C



화학식 1-C'



상기 식에서, R<sub>1</sub>는 H 또는 -CH<sub>3</sub>이며, R<sub>2</sub>는 탄소 원자수가 1~8인 알킬기, 하이드록시기가 치환된 알킬기 또는 치환되었거나 치환되지 않는 탄소 원자수 1~12의 아릴(aryl)기이며, R<sub>3</sub>은 벤젠 또는 탄소 원자수 1~8의 알킬기, 탄소 원자수 1~8의 알콕시기, 탄소 원자수 1~6의 알킬 치환기를 갖는 벤젠, 탄소 원자수 1~8의 알콕시 치환기를 갖는 벤젠, 수산화기 또는 할로젠이 치환된 벤젠이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

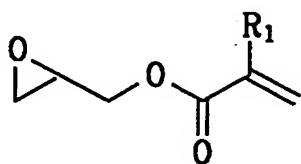
상기 화학식 1의 바인더 수지 중 A 부분이 차지하는 비율은 전체 바인더 수지에 대하여 10 내지 50 몰%이고, B 부분이 차지하는 부분은 0 내지 15 몰%이며, C 부분이 차지하는 부분은 90 내지 50 몰%인 감광성 수지 조성물.



## 【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 자기 경화형 바인더 수지는 하기 화학식 2와 하기 화학식 3 또는 4의 화합물 중 하나 또는 그 둘 모두를 공중합시킨 공중합체와 하기 화학식 5의 화합물을 반응시켜서 얻어진 자기 경화형 바인더 수지인 감광성 수지 조성물:

화학식 2화학식 3화학식 4화학식 5

여기에서, R1은 수소 또는 메틸기이고, R2는 탄소 원자의 수가 1-8인 알킬기, 하이드록시기가 치환된 알킬기, 치환되었거나 치환되지 않은 탄소 원자수가 4-12인 아릴(aryl)기 또는 아릴알킬기(aryllalkyl)로 이루어진 군에서 선택되는 화합물이고, R3는 벤젠 또는 탄소 원자수가 1-8인 알킬기, 탄소 원자수가 1-8인 알콕시기, 탄소 원자수가

1-6인 알킬 치환기를 갖는 벤젠, 탄소 원자수가 1-8인 알콕시 치환기를 갖는 벤젠, 수산 화기 또는 할로젠이 치환된 벤젠으로 이루어진 군에서 선택되는 화합물이다.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서,

상기 공중합체를 이루는 상기 화학식 2의 화합물은 아크릴산 또는 메타아크릴산이고, 상기 화학식 3의 화합물은 벤질(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 화합물이고, 상기 화학식 4의 화합물은 스티렌, 4-하이드록시스티렌, 4-메틸스티렌, 초산비닐로 이루어진 군에서 선택되는 화합물인 감광성 수지 조성물.

【청구항 5】

제 3 항에 있어서,

상기 화학식 5의 화합물은 글리시딜아크릴레이트 또는 글리시딜메타아크릴레이트인 감광성 수지 조성물.

【청구항 6】

제 3 항에 있어서,

상기 공중합체의 수평균 분자량이 1000 내지 30000인 감광성 수지 조성물.

【청구항 7】

제 3 항에 있어서,

상기 화학식 5의 화합물의 양이 화학식 1의 바인더 수지에서 화학식 2의 카르본산 함유 단량체에 대하여 0.1 내지 90 몰%인 감광성 수지 조성물.

---

【청구항 8】

제 3 항에 있어서,

상기 화학식 2의 화합물의 양이 화학식 2, 3 및 4의 몰합계에 대하여 10 내지 90 몰%인 감광성 수지 조성물.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서,

상기 감광성 조성물에 적어도 2개 이상의 불포화기를 갖는 가교성 화합물을 더욱 포함하는 감광성 수지 조성물.

【청구항 10】

제 9 항에 있어서,

상기 가교성 화합물은 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,3-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 단독 또는 혼합하여 사용하는 것인 감광성 수지 조성물.

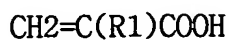
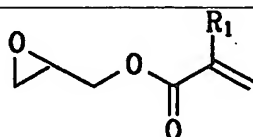
## 【청구항 11】

제 9 항에 있어서,

상기 가교성 화합물의 양이 상기 화학식 1의 자기 경화형 바인더 수지에 대하여 0 내지 200 중량%인 감광성 수지 조성물.

## 【청구항 12】

하기 화학식 2의 화합물과 하기 화학식 3 또는 4의 화합물 중 하나 또는 그 둘 모두와의 공중합체와 하기 화학식 5의 화합물, 광개시제 및 용제를 혼합하여 제조된 감광성 수지 조성물:

화학식 2화학식 3화학식 4화학식 5

여기에서, R1은 수소 또는 메틸기이고, R2는 탄소 원자의 수가 1-8인 알킬기, 하이드록시기가 치환된 알킬기, 치환되었거나 치환되지 않은 탄소 원자수가 4-12인 아릴

(aryl)기 또는 아릴알킬기(arylalkyl)로 이루어진 군에서 선택되는 화합물이고, R3는 벤젠 또는 탄소 원자수가 1-8인 알킬기, 탄소 원자수가 1-8인 알콕시기, 탄소 원자수가 1-6인 알킬 치환기를 갖는 벤젠, 탄소 원자수가 1-8인 알콕시 치환기를 갖는 벤젠, 수산화기 또는 할로젠이 치환된 벤젠으로 이루어진 군에서 선택되는 화합물이다.

**【청구항 13】**

제 12 항에 있어서,

상기 공중합체를 이루는 상기 화학식 2의 화합물은 아크릴산 또는 메타아크릴산이고, ~~상기 화학식 3의 화합물은 벤질(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 화합물이고, 상기 화학식 4의 화합물은 스티렌, 4-하이드록시스티렌, 4-메틸스티렌, 초산비닐로 이루어진 군에서 선택되는 화합물인 감광성 수지 조성물.~~

**【청구항 14】**

제 12 항에 있어서,

상기 화학식 5의 화합물은 글리시딜아크릴레이트 또는 글리시딜메타아크릴레이트인 감광성 수지 조성물.

**【청구항 15】**

제 12 항에 있어서,

상기 공중합체의 수평균 분자량이 1000 내지 30000인 감광성 수지 조성물.

1019990033884

2000/1/

【청구항 16】

제 12 항에 있어서,

상기 화학식 2의 화합물의 양이 화학식 2, 3 및 4의 몰합계에 대하여 10 내지 90  
몰%인 감광성 수지 조성물.